

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-285918

(P2000-285918A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-90819

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000200301

川鉄鋳業株式会社

東京都台東区蔵前2丁目17番4号

(72) 発明者 船橋 敏彦

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川鉄鋳業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 浜野 嘉昭

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川鉄鋳業株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100108176

弁理士 白木 大太郎

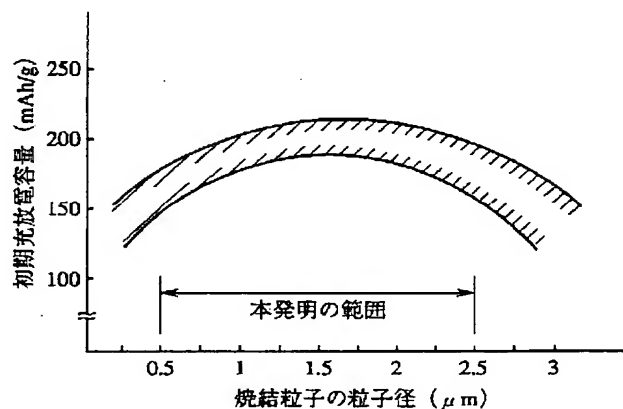
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料

(57) 【要約】

【課題】 電池中に組み込まれた状態で高い充放電容量と放電容量保持率の高いニッケル酸リチウムを提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極材料を、ニッケル塩にリチウム塩を添加・混合して焼成して得たニッケル酸リチウム焼成体の解砕物であって、該解砕物のうち1次粒子あるいは1次粒子が完全焼結結合した焼結粒子からなりその粒子径が0.5~2.5 μ mの粉状体が重量比で50~90%を占めているものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル塩にリチウム塩を添加・混合して焼成して得たニッケル酸リチウム焼成体の解砕物であって、該解砕物のうち1次粒子あるいは1次粒子が完全焼結結合した焼結粒子からなりその粒子径が0.5～2.5 μm の粉状体が重量比で50～90%を占めていることを特徴とする充放電容量と放電容量保持率の高いリチウム二次電池用正極材料。

【請求項2】 ニッケル酸リチウム焼成体はC₆₀を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の充放電容量と放電容量保持率の高いリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】 ニッケル酸リチウム焼成体は、ニッケル塩に対しリチウム塩を化学量論的にニッケル酸リチウムを生成するのに十分な量を加え、得られた混合物に対し250～500℃の温度範囲において混合物からの脱水を実質的に完了させ、しかる後、露点が0℃以下の酸化性雰囲気下650～800℃で焼成を行って得たものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の充放電容量と放電容量保持率の高いリチウム二次電池用正極材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極材料に関し、特に充放電容量と放電容量保持率の高いニッケル酸リチウムに関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の正極材料としてはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が高い電位を有するために多く使用されるようになっている。しかしコバルトが高価であることと、インターカレート、ディインターカレート可能なリチウムの量が少なく、大きな充放電容量が得られないためより安価で放電容量が高い正極材料として層状構造を有するニッケル酸リチウム(LiNiO₂)が注目されている。かかる正極材料あるいはその製造方法に関する提案として、特開平7-335220号公報、特開平9-156931号公報あるいは特開平9-219131号公報などが見られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、本発明者らは先願(特願平10-172826)において、ニッケル塩に対しリチウム塩を化学量論的にニッケル酸リチウムを生成するのに十分な量を添加して混合し、焼成してニッケル酸リチウムを製造するに当たり、600～800℃の区間について露点が0℃以下の酸化性雰囲気下で焼成を行うこととするニッケル酸リチウムの製造方法を提案している。

【0004】上記提案により、190mAh/gを越える高い充放電容量を有するニッケル酸リチウムの製造が可能になるが、ニッケル酸リチウムは焼成後解砕され、

また、電池の正極として用いる場合にはアセチレンブラック、ポリビニリデンフロリド(PVDF)などと混練してペースト状とされるので、例えば、特開平7-335220号公報において提案されているように球状のまま正極中に存在することは稀であると推定される。そのため、初期充放電容量が高くても長期間に亘る使用中に充放電容量が低下する場合がある。したがって、電池中に実際に存在する状態で高い充放電容量を有するニッケル酸リチウムを提供することが必要である。本発明は上記事情に基づき、電池中に組み込まれた状態で高い充放電容量と放電容量保持率の高いニッケル酸リチウムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題の解決のため、電池中におけるニッケル酸リチウムの形態に着目し、最もLi⁺イオンのインターカレート、ディインターカレートが長期間に亘って安定して行われやすい形態を追求し本発明を完成した。

【0006】具体的には、リチウム二次電池用正極材料を、ニッケル塩にリチウム塩を添加・混合して焼成して得たニッケル酸リチウム焼成体の解砕物であって、該解砕物のうち1次粒子あるいは1次粒子が完全焼結結合した焼結粒子からなりその粒子径が0.5～2.5 μm の粉状体が重量比で50～90%を占めているものとする。

【0007】この際、上記ニッケル酸リチウム焼成体は、C₆₀を含有するものであることを好適とし、さらに、ニッケル塩に対しリチウム塩を化学量論的にニッケル酸リチウムを生成するのに十分な量を加え、得られた混合物に対し250～500℃の温度範囲において混合物からの脱水を実質的に完了させ、しかる後、露点が0℃以下の酸化性雰囲気下650～800℃で焼成を行って得たものであること一層好適とする。

【0008】

【発明の実施の形態】ニッケル酸リチウム焼成体は、ニッケル塩にリチウム塩を添加・混合して焼成して製造され、解砕後カーボンブラック、バインダーとしてポリビニリデンフロリド(PVDF)とともにペースト状態に混合してA1箔等の上に塗布し正極活物質として用いられる。かかる正極活物質にとって重要な評価要素の一つは初期充放電容量でありもう一つは放電容量値の保持率である。本発明者らの知見では、ニッケル酸リチウムの焼結粒子の粒子径と解砕の程度(解砕度)を適当に取ることによって両者を満足するものを得ることができる。

【0009】図1はニッケル塩にリチウム塩を添加・混合して焼成するときの焼成温度を600～900℃に間に変化させた場合における初期充放電容量と焼結粒子の粒子径との関係図であるが、焼結粒子の粒子径が0.5～2.5 μm の範囲において高い初期充放電容量を有することが確認できる。ここに焼結粒子とは、焼成の結果

得られた単一の結晶体である1次粒子径、あるいは、複数の1次粒子が互いに固体界面を共有して完全に焼結しているものをいい、単独で存在する1次粒子を含む。その粒子径とは、上記焼結粒子を1つの粒子と仮定したときの粒子直径をいう。

【0010】一般に焼結粒子の粒子径は、充放電のサイクル特性上は、小さい方が好ましいと推定される。しかしながら、焼成温度を変化させて粒子径を異ならしめた場合には、必ずしも粒子径の小さい場合に高い充放電容量が得られるのではない。その理由は、本発明者らの推測では、焼結粒子の径が小さい場合には Li^+ の平均移動距離は小さいもののニッケル酸リチウムの結晶性は低く、またニッケル酸リチウムの層状構造に岩塩型ドメインを多く含むなど欠陥が多く、そのため安定したリチウムのインターカレート、ディインターカレートが得られないためである。一方、焼結粒子径が大きい場合には、結晶構造そのものの欠陥は比較的少ないものの、 Li^+ の平均移動距離が大きくなるためと考えられる。したがって、上記のようにその値を $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲に取ることによって初期充放電容量を大きく取ることができる。

【0011】しかしながら、ニッケル酸リチウムは、一般に、解砕された状態のままでペースト内に存在するのではなく、ペースト化するときの混練過程でさらに解砕され分散が進んだ状態でペースト内に存在する。しかし、その程度はペースト化前の解砕の状態によって異なる。その結果、解砕の程度（解砕度）によって放電容量値の保持率（放電容量保持率）が異なってくる。そのことは以下の実験結果によって確認できた。

【0012】 Co を含有する Ni 化合物に対してリチウム化合物を化学量論的にニッケル酸リチウムを生成するのに十分な量を混合し、酸化性雰囲気中 750°C で焼成してニッケル酸リチウムを合成した。該ニッケル酸リチウムをピンミル型解砕機を用いて解砕した。その際、解砕度を種々変化させて、その放電容量保持率に対する影響を調査した。ここに解砕度とは、ニッケル酸リチウム焼成体の解砕物中に占める独立した焼結粒子の占める比率をいう。

【0013】すなわち、上記の解砕度の異なるニッケル酸リチウムを、導電材料であるカーボンブラック、バインダーであるポリビニリデンフロリド(PVDF)とともにペースト状態で混合し Al 箔上に塗布して正極とした。負極は Li 金属とした。これらによって単一電池セルを組み立て、充放電サイクルを評価した。電解液は $1\text{M-LiClO}_4/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1)とし、電流密度は $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充放電の電圧範囲は $4.2 \sim 2.5\text{V}$ とした。

【0014】図2に20サイクル充放電後の放電容量保持率と解砕度との関係を示す。解砕度が50%以上の場合、放電容量保持率が95%程度確保されている。かか

る結果の生じた理由は必ずしも明らかではないが、解砕状態が不十分な場合、凝集もしくは焼結した集合体粒子（二次粒子ともいう。）が大きく、導電材料として配合したカーボンブラックとの接触が個々の構成粒子にまで及ばず、 Li のインターカレート、ディインターカートを繰り返す過程で充放電容量が徐々に劣化するためではないかと推定される。

【0015】しかしながら解砕度を大きく取りすぎ、例えば90%以上にとると、解砕に要するエネルギーコストが高くなる。したがって、解砕度は50～90%とするのがよい。なお、ニッケル酸リチウムの焼結粒子径と解砕度の測定は、レーザー回折型の粒度分析計による粒度分析と走査電子顕微鏡(SEM)による直接観察により行った。

【0016】本発明の効果は、ニッケル酸リチウムの焼成物において広く現れるが、特に Co を含有する場合にその効果が顕著である。 Co の含有率は、 $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル%で表し、これが5～30モル%になる程度とするのがよい。また、 Li の占有率も重要であり、ニッケル酸リチウムの Li 占有率を0.98以上としたとき、その効果が顕著である。図3は、図1の場合と同様、焼成温度を $600 \sim 800^\circ\text{C}$ に間で変化させた場合における初期充放電容量と Li 占有率との関係図であるが、 Li 占有率が0.98以上の場合に高い初期充放電容量を有することが確認できる。

【0017】かかる粒度と Li 占有率を有するニッケル酸リチウムを製造するには、すでに本発明者らが先願（特願平10-172826）において提案した方法において述べたように、ニッケル塩に対しリチウム塩を化学量論的にニッケル酸リチウムを生成するのに十分な量を加え、得られた混合物に対し $250 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲において混合物からの脱水を実質的に完了させ、しかる後、露点が 0°C 以下の酸化性雰囲気中 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成するのがよい。

【0018】以上本発明を実施するに当たっての基本的条件を述べたが、本発明の効果を奏する限り種々の付加的条件を採用しうことは当然である。例えば、球状の水酸化ニッケルを製造し、これに対してリチウム塩を混合して焼成すること、あるいは、リチウム塩の混合量を化学量論的にニッケル酸リチウムを生成する量よりやや過剰、例えば Li/Ni のモル比が1.01～1.2程度となるようにすること等である。そのほか、リチウム塩の種類も制限されない。また、原材料中に製品の特性を改善させるための添加物、例えば Co 、 B 、 Mn 、 Mg 、 Sr 等を適宜加えることを妨げるものではない。

【0019】

【実施例】攪拌槽内に1Nの硫酸ニッケル水溶液と1N硫酸コバルト水溶液、および水酸化ナトリウム水溶液を所定量ずつ投入し、攪拌翼を高速回転させることによって攪拌した。溶液の水素イオン濃度は、攪拌状態におい

てpH11に維持した。溶液の温度を10～80℃として中和反応を行い、C_o含有率が20モル%で外形が球状の水酸化ニッケルを製造した。製造された球状水酸化ニッケル粒子の平均粒径は12.3μmであった。得られた球状水酸化ニッケル粒子は水洗した後、デカンテーションにより粒子に残留するアルカリイオンを除去した。

【0020】上記により得られたC_o含有水酸化ニッケルに水酸化リチウムをLiとNiの原子比が1:1になるように混合し、酸素雰囲気中で750℃、5時間熱処理を施した。このとき、350℃の温度において処理し、混合物からの脱水を実質的に完了させ、しかる後、露点が-5℃の酸化性雰囲気下730℃で焼成を行った。

【0021】このようにして得られたLiNiO₂をピンミル型解砕機によって解砕し、解砕度87%に調整した。そのとき得られたニッケル酸リチウム粉状体のうち焼結粒子の平均粒子径は0.7μmであった。

【0022】放電容量の測定のためには、上記のようにして製造したニッケル酸リチウム80重量部、アセチレンブラック15重量部、ポリビニリデンフロリド5重量部を混合して正極剤混合物とした。これにN-メチル-2-ピロリドンを添加して十分に混練し、合計40mgの正極材混合物を直径1.4mmのアルミ箔に塗布した

後、真空乾燥して正極板とし、負極には金属リチウムを用い、電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容量混合溶媒にLiClO₄を1mol/lの割合で溶解したものを用いて簡易試験セルを作成した。電流密度を0.5mA/cm²とし、4.2Vまで充電し、2.5Vまで放電したときの放電容量を20サイクルに亘って測定した。その結果、初期充放電容量は188mAh/g、放電容量保持率は96.1%であった。

【0023】

【発明の効果】本発明は上記のように、ニッケル酸リチウムの焼結粒子径と解砕度を適当に取ったので、初期充放電容量が大きいばかりでなく、放電容量保持率も大きい。これにより電池の小型化、軽量化ばかりでなく、その寿命の延命にも寄与し資源・エネルギー効率を高めうる。

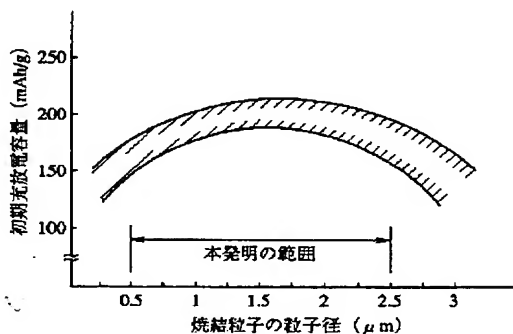
【図面の簡単な説明】

【図1】焼成温度を600～800℃に間で変化させた場合における初期充放電容量と焼結粒子の粒子径との関係図である。

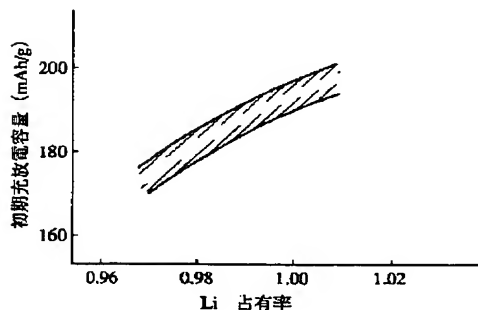
【図2】20サイクル充放電後の放電容量保持率と解砕度との関係図である。

【図3】焼成温度を600～800℃に間で変化させた場合における初期充放電容量とLi占有率との関係図である。

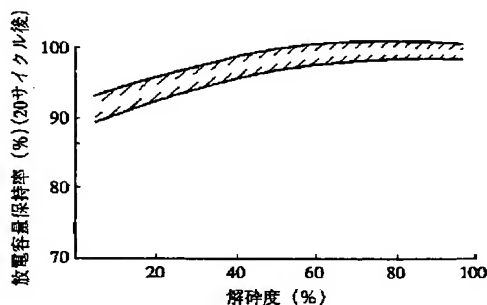
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 越前谷 木綿子
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川鉄鉦
業株式会社技術研究所内
(72)発明者 江波戸 修
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川鉄鉦
業株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB06 AC06 AD04
AE07
5H003 AA02 BA01 BA03 BA04 BB05
BC01 BD01 BD02 BD04
5H014 AA01 BB01 BB06 EE10 HH01
HH08
5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM07
CJ02 CJ28 DJ16 HJ01 HJ05
HJ14

THIS PAGE BLANK (USPTO)